

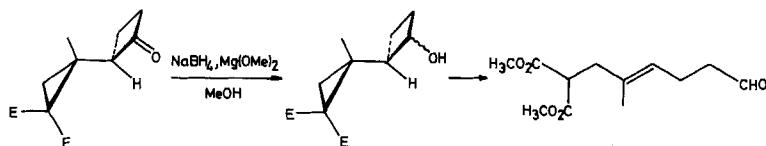
ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

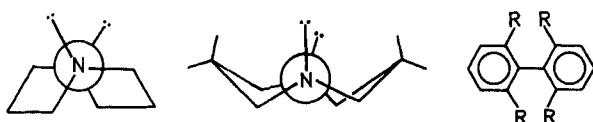
91/11
1979

Inhalt - Aufsätze

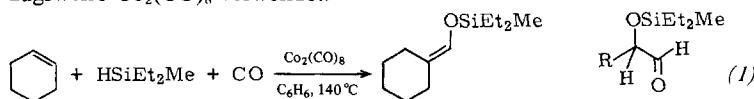
Als Kleinring mit „Doppelbindungscharakter“ kommt dem Anfangsglied der Cycloalkanreihe eine Ausnahmestellung zu. In den letzten Jahren wurden die besonderen Eigenschaften der Cyclopropane rasch zunehmend auch zur Entwicklung neuer Synthone genutzt ($E = CO_2C(CH_3)_3$).



Die Untersuchung eines Moleküls bleibt in den meisten Fällen unvollständig, wenn die Konformation nicht berücksichtigt wird. Die Konformationsanalyse ist komplementär zu den konventionellen Methoden durch PE-Spektroskopie möglich, wenn die Orbitalwechselwirkungen vom Diederwinkel abhängen. Prominente Beispiele sind Hydrazine und Biphenyle.



„Oxosynthese mit Hydrosilan statt H_2 “ oder ähnlich könnte man die neuartigen Umsetzungen mit dem Reagens R_3SiH/CO nennen. Es funktionalisiert Olefine, öffnet cyclische Ether, schiebt sich in Aldehyde $RCHO$ [zu (1)] ein und ermöglicht weitere vielversprechende Reaktionen. Als Katalysator wird vorzugsweise $Co_2(CO)_8$ verwendet.



Beim Transport der Peptidhormone Oxytocin und Vasopressin vom Hypothalamus zum Hypophysen-Hinterlappen wirken die Neurophysine mit, das sind Proteine aus ca. 95 Aminosäureresten. Der Biosynthese und Umwandlung sekretorischer Proteine (Pro- und Präpro-proteine) kommt die aktuelle Forschung mühsam auf die Spur.

A. de Meijere

Angew. Chem. 91, 867 ... 884 (1979)

Bindungseigenschaften des Cyclopropans
und chemische Konsequenzen

M. Klessinger und P. Rademacher

Angew. Chem. 91, 885 ... 896 (1979)

Konformationsanalyse durch Photoelektronen-Spektroskopie

S. Murai und N. Sonoda

Angew. Chem. 91, 896 ... 905 (1979)

Katalytische Reaktionen mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid [Neue synthetische Methoden (30)]

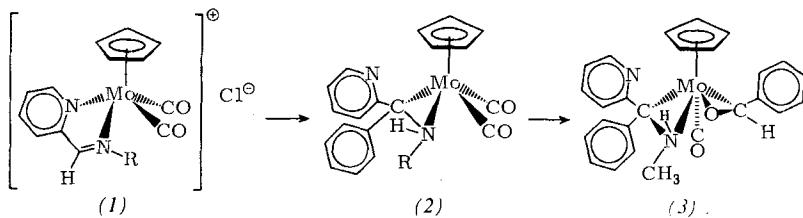
R. Acher

Angew. Chem. 91, 905 ... 919 (1979)

Neurophysine – molekulare und zelluläre Aspekte

Inhalt - Zuschriften

Molybdän als Spiroatom ist im Komplex (3) enthalten, der sich aus (1), R = CH₃, und PhMgBr im Molverhältnis 1:2 bildet. Dabei wird eine der beiden CO-Gruppen in C,O-koordinierten Benzaldehyd umgewandelt. Die Ringverengung (1) → (2) ist bekannt.

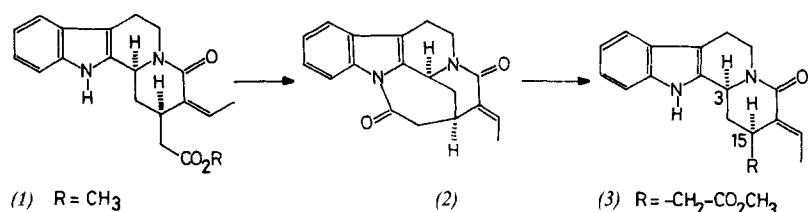


H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal und M. Creswick

Angew. Chem. 91, 920...921 (1979)

Synthese und Röntgen-Strukturanalyse eines Mo-Komplexes mit η²-koordiniertem Benzaldehyd; Umwandlung eines CO-Liganden durch doppelte α-Addition

Stereokonvergenz wird bei ökonomischen Naturstoffsynthesen angestrebt. Statt die Geissoschizin-Zwischenstufe (3) mühsam vom Nebenprodukt (1) zu trennen, das aufgrund der sterischen Wechselwirkung von R und CH₃ entsteht, wird das Gemisch verseift und mit Trifluoressigsäureanhydrid zum *einheitlichen* Dilactam (2) cyclisiert. Regioselektive Ringöffnung führt nur zu (3).

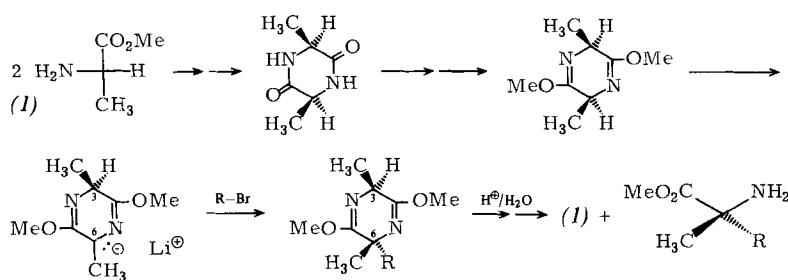


W. Benson und E. Winterfeldt

Angew. Chem. 91, 921...922 (1979)

Thermodynamisch kontrollierte stereoselektive Geissoschizin-Synthese

Präparativ wertvolle asymmetrische Aminosäuresynthesen müssen einfach auszuführen sein, optische Ausbeuten >90% ergeben und ggf. die Wiedergewinnung des chiralen Hilfsagens ermöglichen. Die neue Synthese über *cyclo-(L-Ala-L-Ala)* erfüllt diese Anforderungen.

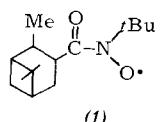


U. Schöllkopf, W. Hartwig und U. Groth

Angew. Chem. 91, 922...923 (1979)

Enantioselektive Synthese von α-Methyl-α-aminocarbonsäuren durch Alkylierung des Lactimethers von *cyclo-(L-Ala-L-Ala)*

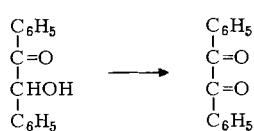
Ein neues Oxidationsmittel mit bemerkenswerten Eigenschaften ist das chirale, gut zugängliche Radikal (1). Bei den Testverbindungen D,L-Benzil und D,L-Benzoin oxidiert es bevorzugt das eine Enantiomer, so daß sich das andere anreichert. Reaktivität und Enantioselektivität von (1) sollten sich durch andere Substituenten noch steigern lassen.



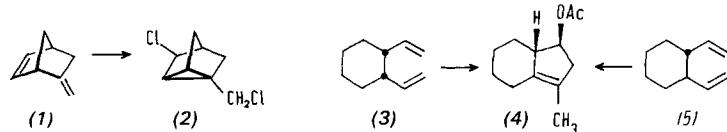
C. Berti und M. J. Perkins

Angew. Chem. 91, 923...924 (1979)

Enantioselektive Oxidation durch ein chirales Acylaminooxid



Substituierte Bi- und Polycyclen aus Diolefinen wie (1), (3) und (5) sind mit PdCl₂ als Katalysator in Gegenwart von CuCl₂/HOAc/NaOAc erhältlich. Die Ausbeuten der Reaktionen (3) → (4) (77%) und (5) → (4) (40%) deuten an, daß (3) die „richtige“ Stereochemie für den Ringschluß hat.

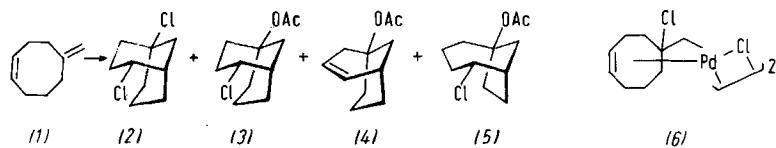


A. Heumann, M. Reglier und B. Waegell

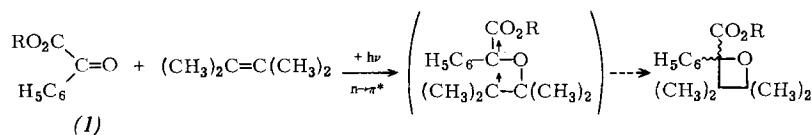
Angew. Chem. 91, 924...925 (1979)

Cyclische Systeme durch Palladium-katalysierte Oxidation von Diolefinen

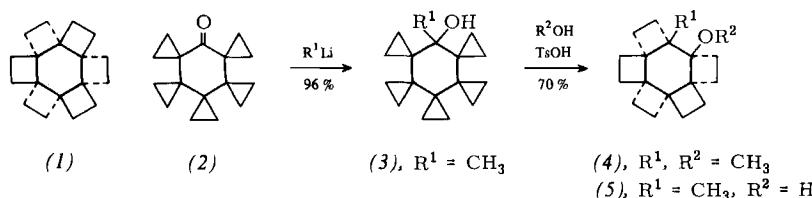
Einblick in den Ablauf der Pd-katalysierten Oxidation von Diolefinen ermöglicht die Umsetzung von 5-Methylencycloocten (1) mit $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{HOAc}/\text{NaOAc}$ zu den Bicyclen (2) bis (5). Das Diolefin (1) bildet mit $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ in Benzol den isolierbaren $\sigma\text{-}\pi$ -Komplex (6), der auf noch ungeklärtem Weg zu (2) bis (5) cyclisiert.



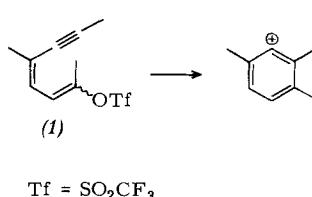
Asymmetrische Reaktionen, die Produkte mit hoher Enantiomerenreinheit ergeben, sind für die synthetische Chemie von aktuellem Interesse. Ein Beispiel ist die Addition von Phenylglyoxylsäure-($-$)-mentylester (1) an Dimethylbuten. Das Produkt besteht aus 76.3% des einen und 23.7% des anderen Diastereomers, d. h. seine Enantiomerenreinheit beträgt 53% ($\text{R} = (-)\text{C}_{10}\text{H}_{19}$).



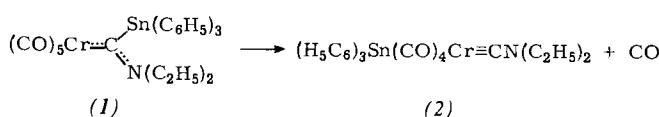
Coronane vom Typ (1) durch eine Umlagerungskaskade zu erzeugen, scheint nicht unmöglich zu sein: Es gelang, an (3) eine Kaskade von Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen auszulösen, die je nach Bedingungen zu (4) oder (5) führt und über vier Zwischenstufen (GC-Nachweis) verläuft.



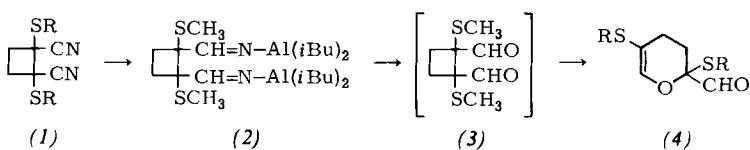
Das erste solvolytisch erzeugte Phenylkation verdankt seine Entstehung einem Kunstgriff: Cyclisierung und Solvolyse von (1) werden in einem Schritt durchgeführt. Phenylverbindungen aller Art ließen sich nicht zu Phenylkationen solvolysieren.



Neues Licht auf Umlagerungen von Carbenkomplexen in Carbinkomplexe wirft die spontane Reaktion (1) \rightarrow (2). Sie ist bei Raumtemperatur quantitativ, verläuft nicht über Ionen und widerlegt die Ansicht, daß das wandernde Heteroatom X in $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NEt}_2)\text{X}$ ein freies Elektronenpaar haben muß.



Studien über die Belastbarkeit von Cyclobutan durch Substituenten führten zu überraschenden Ergebnissen. (1), $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$, entsteht bekanntlich durch spontane Dimerisierung von Acrylnitrilen, während der analoge Aldehyd (3) überhaupt nur durch Bildung des „Diels-Alder-Dimers“ (4), $\text{R} = \text{CH}_3$ (via Methylthioacrolein), nachzuweisen ist. (2) wurde nicht isoliert; sein Produkt mit $i\text{PrNH}_2$ zerfällt erst bei 130°C .



A. Heumann, M. Reglier und B. Waegell

Angew. Chem. 91, 925...926 (1979)

Mechanistische Aspekte der Palladium-katalysierten Cyclisierung von 5-Methylencycloocten

H. Gotthardt und W. Lenz

Angew. Chem. 91, 926...927 (1979)

Ungewöhnlich hohe asymmetrische Induktion bei der photochemischen Oxetan-Bildung

L. Fitjer und D. Wehle

Angew. Chem. 91, 927...928 (1979)

Multiple Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen an einem Pentaspirohexadecanol

M. Hanack und U. Michel

Angew. Chem. 91, 928...929 (1979)

Entstehung von Phenylkationen bei der Solvolyse eines Dieninyl-trifluormethansulfonats

E. O. Fischer, H. Fischer, U. Schubert und R. B. A. Pardy

Angew. Chem. 91, 929...930 (1979)

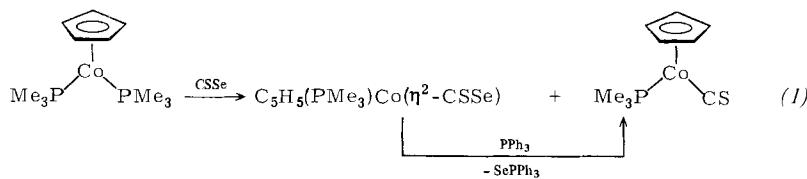
Spontane Umlagerung Carben-/Carbin-Komplex: C,Cr -Wanderung einer $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Gruppe

K.-D. Gundermann und P.-J. Hnida

Angew. Chem. 91, 930 (1979)

Einfluß der 1,2-Funktionalisierung mit $\text{---C}\equiv\text{N}$, $\text{---CH}=\text{NR}$ oder $\text{---CH}=\text{O}$ auf die Stabilität des Cyclobutansystems

CS_n als CS-Quelle dürfte die Synthese von Thiocarbonyl-Metallkomplexen erleichtern oder in vielen Fällen erst ermöglichen. Erste Beispiele sind (1) und das aus dem entsprechenden Ethylenkomplex erhaltene C₅H₅(PMe₃)Rh(CS).

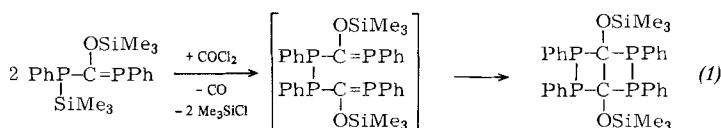


H. Werner und O. Kolb

Angew. Chem. 91, 930...935 (1979)

Thiocarbonyl-Metallkomplexe aus CSSe

Tetraphosphabicyclohexane waren bisher nicht bekannt. Als erstes Beispiel ist (1), ein Folgeprodukt der Umsetzung von Phosgen mit $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$, durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert worden. Stereobilder machen die starke Verdrillung des Moleküls deutlich.

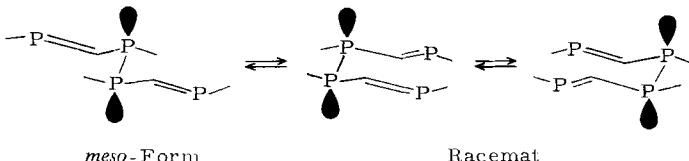


R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, G. Huttner und J. von Seyerl

Angew. Chem. 91, 935...936 (1979)

Das erste 2,3,5,6-Tetraphosphabicyclo-[2.2.0]hexan

PhP=CR—PPh ($\text{R}=\text{NPh}$ — SiMe_3 , zeigt entartete Cope-Umlagerung und Konfigurationsisomerie. Die deutliche Reaktionsanalogie zwischen diesem Methylenphosphoran und entsprechenden Alkenen weist darauf hin, daß hier der ($\text{P}=\text{C}$)-Bindung kaum der Ylid-Charakter der Methylenphosphorane zukommt.

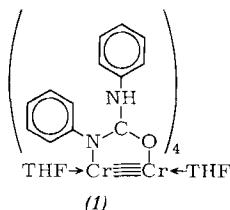


R. Appel, V. Barth, F. Knoll und I. Ruppert

Angew. Chem. 91, 936...937 (1979)

Das erste 1,3,4,6-Tetraphosphpha-1,5-hexadien, ein Molekùl mit fluktuierenden Bindungen (identische Tetraphosphpha-Cope-Umlagerung) und Konfigurationsisomericie

„Normale“ oder „superkurze“ CrCr-Vierfachbindungen sind in Komplexen gefunden worden. Wovon hängt es ab, ob die Cr-Atome ca. 2.2–2.5 oder <1.9 Å voneinander entfernt sind? Der neue Komplex (*I*) bestätigt Vermutungen, daß axiale Liganden – hier koordinierte Lösungsmittelmoleküle – die Bindung stark verlängern.

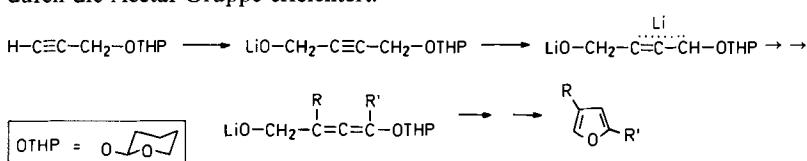


F. A. Cotton, W. H. Ilsley und W. Kaim

Angew. Chem. 91, 937...938 (1979)

Tetracarbanililanilidodichrom(II): Ein Schlüssel zum Verständnis der CrCr-Vierfachbindung

Ein Eintopfverfahren zur Furan-Synthese macht von der doppelten Lithiierung von Alkinyl-tetrahydropyranyl-ethern Gebrauch. Diese Reaktionen werden durch die Acetal-Gruppe erleichtert.

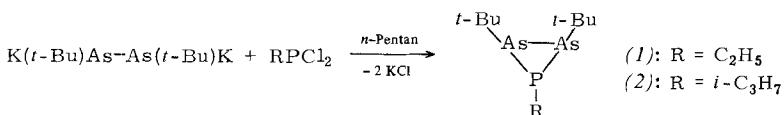


M. Stähle und M. Schlosser

Angew. Chem. 91, 938...939 (1979)

Metallierte 2-Alkinyl- und 1,2-Alkadienyl-2-tetrahydropyran-ether: vielseitige Bausteine für Furan-Synthesen

Die ersten Dreiringe mit Elementen der vierten Periode sind die Phosphadiarsane (1) und (2), die wie unten skizziert hergestellt wurden. (2) ist bei Raumtemperatur beständig. Beide Verbindungen entstehen als Diastereomere; das Isomer mit *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen ist das stabilere.

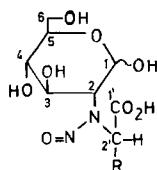


M. Baudler und D. Habermann

Angew. Chem. 91, 939...940 (1979)

Phosphadiarsirane

Nitrosamine in Lebensmitteln sind als Carcinogene berüchtigt. Auch Zuckeraminosäuren können mit Nitrit *N*-Nitroso-Derivate bilden, eventuell bei der Verarbeitung bestimmter Lebensmittel oder im Magen. Die ersten Verbindungen dieser Art wurden jetzt synthetisiert.

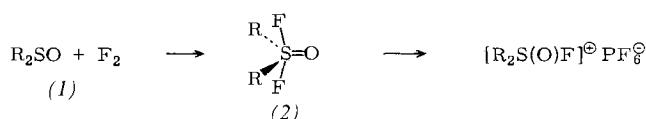


K. Heyns, S. Röper, H. Röper und B. Meyer

Angew. Chem. 91, 940...941 (1979)

N-Nitroso-zuckeraminosäuren

Fluor als Fluorierungsmittel ermöglicht unter schonenden Bedingungen in flüssiger Phase erstmals die Umwandlung von Sulfoxiden (1) in die Titelverbindungen (2). Bemerkenswert ist u. a. die Bildung eines Oxokations aus (2) mit neuer fluororganischer Peripherie ($R = \text{Aryl}$).

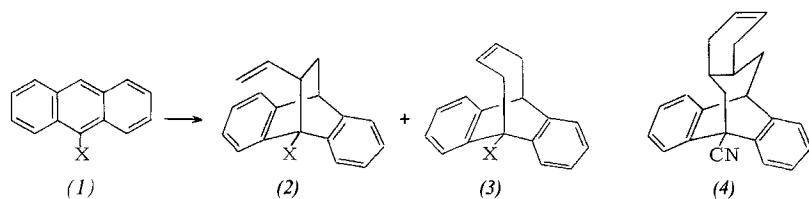


I. Ruppert

Angew. Chem. 91, 941...943 (1979)

Diarylschwefel(vi)-oxiddifluoride durch
Direktfluorierung von Sulfoxiden

Die Steuerung photochemischer Reaktionen durch polare Substituenten ist u. a. für präparative Anwendungen von großem Wert. Beispielsweise ergibt Anthracen (*1a*) mit Butadien das [4 + 2]- (*2a*) und das [4 + 4]-Addukt (*3a*) im Verhältnis 20:1. Das Carbonitril (*1b*) führt dagegen zu (*2b*), (*3b*) und (*4*) (Folgeprodukt eines (*3b*)-Isomers) im Verhältnis 1:3.2:13.3. Der polare Substituent drängt also die [4 + 2]-Reaktion zurück (*a*: X = H; *b*: X = CN).



G. Kaupp und H.-W. Grüter

Angew. Chem. 91, 943...944 (1979)

Polare [4 + 2]- und [4 + 4]-Photocycloadditionen: Diradikalhybridisierungseffekte

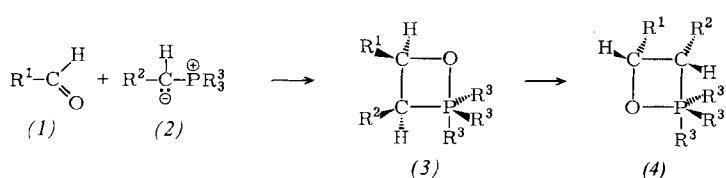
Die Pharmakokinetik des giftigen Thalliums wurde mit der Felddesorptions-Massenspektrometrie direkt aus kleinsten Gewebeproben bestimmt. Bei Mäusen wurden nach oraler Gabe von 160 mg/kg Organkonzentrationen im Bereich von 10^{-4} mol/l gefunden. Während die teratogene Dosis 50% um den Faktor 40 unter der letalen Dosis 50% lag, traten bei $\frac{1}{1000}$ der letalen Dosis noch 12.5% Mißbildungen auf.

C. Achenbach, R. Ziskoven, F. Koehler,
U. Bahr und H.-R. Schulzen

Angew. Chem. 91, 944-945 (1979)

Quantitative Spurenanalyse von Thallium in biologischem Material

Der postulierte Ligandenumordnungsprozeß (3)→(4) bei der Wittig-Reaktion wird durch Struktur und Verhalten des Primäraddukts aus einem cyclischen Phosphorylid und Fluorenon indirekt bewiesen. Dieses Primäraddukt ist zu stark, um sich in (4) umzulagern.



H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme und H. Burzlaff

Angew. Chem. 91, 945...946 (1979)

Struktur des Primäraddukts aus einem Phosphorylid und Fluoren

Englische Fassungen aller Beiträge dieses Heftes erscheinen in der November-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE International Edition in English". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im Dezember-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt ist.

Konkordanz (Oktober-Hefte)

Die folgende Liste enthält die Namen aller Autoren von Aufsätzen und Zuschriften, die in den Oktober-Heften der deutschen und englischen Ausgaben der ANGEWANDTEN CHEMIE veröffentlicht wurden. In der linken Spalte ist angegeben, auf welcher Seite ein Beitrag in der deutschen Ausgabe beginnt. Die rechte Spalte nennt die Seite, auf der die englische Fassung in der International Edition der ANGEWANDTEN CHEMIE zu finden ist.

Angew. Chem. 91 (1979)	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18 (1979)	Angew. Chem. 91 (1979)	Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18 (1979)
765 J. C. Wright, D. R. Tallant, F. J. Gustafson, M. V. Johnston, M. P. Miller, D. S. Moore, L. C. Porter und J. R. Akse	738	848 H. Schmidbaur, E. Weiß und B. Zimmer- Gasser	782
781 G. Bianchi, C. De Micheli und R. Gandomi	721	850 W. Schmidt und E. Steckhan	801
798 T. Mukaiyama	707	851 W. Schmidt und E. Steckhan	802
813 F. Vögtle und E. Weber	753	852 H. Jäger, J. Lütfold und M. W. Meyer	786
837 H. Schnuttenhaus und H. H. Brintzinger	777	852 H.-J. Schmidt und H. J. Schäfer	787
838 P. Kammerer, G. Wörner und G. Müller	778	855 N. Suzuki	787
840 J. Mulzer und G. Brüntrup	793	855 W. Adam, O. De Lucchi, H. Quast, R. Recktenwald und F. Yani	788
841 H. Eckert und A. Schier	794	856 A. R. Katritzky, H. Beltrami, J. G. Keay, D. N. Rogers, M. P. Sammes, C. W. F. Leung und Cheuk Man Lee	792
842 E. Cesarotti, R. Ugo und H. B. Kagan	779	857 E. Piers und H.-U. Reißig	791
843 W. Francke, A. R. Levinson, T.-L. Jen und H. Z. Levinson	796	858 M. Salisová und H. Alper	792
844 D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen und K. Hiltbrunner	784	858 A. Kleemann, B. Lehmann und J. Martens	797
845 H. Siegel, K. Hiltbrunner und S. Seebach	785	859 P. Braunstein, D. Matt, O. Bars und D. Grandjean	797
846 H. W. Roesky, C. Graf, M. N. S. Rao, B. Krebs und G. Henkel	780	860 E. Vilsmaier und W. Tröger	798
847 H. Schmidbaur und E. Weiß	781	861 E. Vilsmaier und C. M. Klein	800
		863 G. Märkl und P. Hofmeister	789

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium:

H. Schäfer, K. H. Büchel, K. Decker, B. Frank, J.-M. Lehn, H. Malissa, H. Pommer, L. Riekert, H. Schmidbaur, J. Thesing, E. Vogel, K. Weissermel

Redaktion:

O. Smrekar, G. Kruse
Boschstraße 12, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 1 4036 Telex 465 516 vchwh d

Verlag und Anzeigenabteilung:

Verlag Chemie, GmbH
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim
Telephon (06201) 1 4031 Telex 465 516 vchwh d

Adressenänderungen, Reklamationen: Bitte der Stelle mitteilen, die die Zeitschrift zustellt: dem örtlichen Zeitungsamt, der Sortimentsbuchhandlung oder dem Verlag.

Abbestellungen: Bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahrs.

Anzeigen: Zur Zeit gilt die Anzeigenpreisliste 21 vom 1. 10. 1979.



Erscheinungsweise: Monatlich.

Buchbesprechungen: Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Bezugspreis: Bezug durch den Verlag jährlich DM 286.— zuzüglich Versandgebühren. Einzelheft DM 28.—. In diesen Preisen sind 6,5% Mehrwertsteuer enthalten.

Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle mitgeteilt. *Geschäftsstelle der GDCh: Postfach 900440, D-6000 Frankfurt. Telefon (0611) 79171. Telex 412526 gmelin d für gdch. Postscheckkonto: 143671-600 Frankfurt.*

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

For USA and Canada: Published monthly by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, West Germany. For subscribers in the USA and Canada: \$ 155.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, N.Y.—Printed in West Germany.—Air-freighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, N.Y. 11003. Subscribers in North America should place their order through Verlag Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E, 1020 N.W. Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441